Ueber Oxymetylendihydrocarvon und Benzyldihydrocarvon.

Verkürzte Fassung
der
Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Hohen philosophischen Fakultät
der
Universität Basel
von
KARL MUNZINGER
aus Olten.

OLTEN
Buchdruckerei Dietschi & Cie.
1922

Ueber Oxymetylendihydrocarvon und Benzyldihydrocarvon.

Verkürzte Fassung
der
Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Hohen philosophischen Fakultät
der
Universität Basel
von

KARL MUNZINGER
aus Olten.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

OLTEN
Buchdruckerei Dietschi & Cie.
1922

Herrn Karl Munzinger wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 7. Juli 1922 erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden in der Chemischen Anstalt der Universität Basel.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und F. Fichter.

Basel, den 13. Juni 1922.

H. Hassinger, Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN IN
DANKBARKEIT GEWIDMET.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde der theoretische Teil vollständig weggelassen.

Die Zusammenstellung der Resultate gilt als kurze Inhaltsangabe des Manuskriptes. Dasselbe ist Eigentum der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung und kann dort eingesehen werden.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Hans Rupe

für die bewährten Ratschläge, die mir zuteil wurden, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0023

Experimenteller Teil.

1. KAPITEL.

Ausgangsmaterial.

Reinigung des Carvons. Verfügt man nicht über reines Carvon, so muß vorerst das Rohcarvon gereinigt werden. Man destilliert unter gewöhnlichem Druck und fängt die Fraktion 175—190° gesondert auf. Sie besteht zur Hauptsache aus Limonen; der Rückstand, der größtenteils aus Carvon besteht, wird weiter gereinigt über die Schwefelwasserstoffverbindung. Sehr vorteilhaft ist für diese Fraktionierung die Anwendung eines Birektifikators mit dem hohen Siedepunkt entsprechend kleinen Dimensionen. Die Trennung ist dabei ziemlich vollständig und man erhält relativ sehr wenig Mischfraktion. Man destilliert bis zu 230°, dem Siedepunkt des Carvons. Der Rückstand wird im Vakum fraktioniert, bei Anwendung eines Claisenkolbens, dessen seitlicher Ansatz mit Raschigringen gefüllt ist, erhält man ein zur weitern Verarbeitung genügend reines Carvon mit dem Sdp. 97—98° bei 9 mm. Soll das Carvon für besondere Zwecke (opt. Untersuchungen etc.) besonders rein dargestellt werden, so ist noch die Reinigung über die Schwefelwasserstoffverbindung notwendig.

Darstellung der Schwefelwasserstoffverbindung. Nach Wallach[1]) dargestellte Schwefelwasserstoffverbindung wird leicht schmierig und ist schwer abzusaugen und auszuwaschen, offenbar weil sie im Wasser leicht löslich ist. Verhindert man Anwesenheit von Feuchtigkeit, so geht die Darstellung sehr gut.

In einem Erlenmeierkolben, verschließbar durch doppeltdurchbohrten Gummistopfen, mit Einleitrohr und Natronkalkrohr,

[1]) Wallach A. 305 224.

versetzt man 200 ccm Rückstand mit 80 ccm absolutem Alkohol und sättigt eisgekühlt mit Schwefelwasserstoff. Letzterer wird mit Wasser gewaschen und, indem man ihn durch eine längere mit Chlorcalzium gefüllte Röhre leitet, getrocknet. Dann wird mit gut getrocknetem Ammoniak bei 0° gesättigter, absoluter Alkohol zugesetzt, bis starker Ammoniakgeruch vorherrscht und weiter Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Masse erstarrt, man saugt rasch ab und wäscht mit wenig absolutem Alkohol auf dem Filter aus.

Zerlegung der Schwefelwasserstoffverbindung. 100 gr Schwefelwasserstoffcarvon werden mit 160 gr Kali in 800 gr Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Die Oelschicht wird abgetrennt, mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, und im Vakum destilliert. Sdp. 97° bei 9 mm.

Dihydrocarvon. Wie ich im theoretischen Teil bemerkte, wird Carvon auf katalytischem Wege hydriert. Ueber die Hydrierung des Carvons zum Tetrahydrocarvon vergl. C 1911, II. 364, 550 (Vavon). 200 gr. Carvon, gelöst in 300 ccm Alkohol und 150 ccm Wasser werden in einer Schüttelflasche mit Einleitungsrohr im Kohlensäurestrom mit 200 gr Nickelkatalysator versetzt und unter Schütteln auf der Maschine Wasserstoff eingeleitet. Der Katalysator wird nach den Arbeiten von K. Takagi[1]), Rupe, Akermann & Takagi[2]), Rupe und Akermann[3]) bereitet. Der Wasserstoff wird in einem vorgeschalteten, kalibrierten Zylinder gemessen, wie in jenen Arbeiten ausführlich geschrieben ist. Sind ca. 27 l Wasserstoff, entsprechen ca. 98% d. Th., absorbiert, was bei wirksamem Katalisator ca. 1½ Std. dauert, so wird die Hydrierung unterbrochen. Das Gemisch wird zur Trennung vom Katalisator mit Wasserdampf destilliert. Zu Beginn destillieren zur Hauptsache Alkohol mit wenig Hydrierungsprodukt über. Sobald sich das Destillat im Kühler zu trüben beginnt, wird die Vorlage gewechselt, und nun kondensieren sich Dihydrocarvon und Wasser. Man leitet Wasserdampf durch, bis sich im Kühler keine Oeltropfen mehr zeigen und das Destillat klar läuft. Um das Dihydrocarvon aus dem Vorlauf zu ge-

[1]) K. Takagi. Diss. Basel (1918) 9—26.

[2]) Rupe, Akermann & Takagi, Helv. I, 452 (1918).

[3]) Rupe & Akermann, Helv. II, 205 (1919).

winnen, wird der Alkohol unter Anwendung eines Birektifikators auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand mit dem Hauptdestillat vereinigt. Das Hydrierungsprodukt, das als Oelschicht auf dem Wasser schwimmt, wird mit dem Scheidetrichter abgetrennt und das Wasser ausgeäthert. Um Verluste zu vermeiden, wird mit Kochsalz ausgesalzt. Damit nicht zu große Wassermengen mit Aether ausgezogen werden müssen, und um die Dauer der Destillation abzukürzen, verwendet man überhitzten Wasserdampf von ca. 150—180°. Das abgetrennte Dihydrocarvon wird mit der ätherischen Lösung vereinigt und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Aether wird auf dem Wasserbad abdestilliert und das Hydrierungsprodukt im Vakum fraktioniert. Man verwendet einen Claisenkolben, dessen seitlicher Ansatz ca. 12 cm hoch mit Raschigringen gefüllt ist. Die Hauptfraktion destilliert bei 90—91° 10 mm und ist für die weitere Verarbeitung genügend rein. Für optische Untersuchungen wird das Dihydrocarvon über sein Semicarbazon gereinigt.

Dihydrocarvonsemicarbazon. 12 gr (ber. 11 gr) Semicarbazidchlorhydrat werden im Wasser gelöst, worauf 15 gr Dihydrocarvon zugegeben wird. Man fügt Alkohol zu bis zur klaren Lösung, hierauf 15 gr Kaliumacetat und schüttelt. Nach wenigen Minuten fällt das Semicarbazon in kleinen Kristallnadeln aus. Man lässt zwei Tage stehen und saugt ab. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt, worauf noch einiges ausfällt. Es wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert. Kp. nach der 1. Kristallisation 181—185°, nach der 2. 189—190°, Bayer 189—191.

Zersetzung des Semicarbazons. 22 gr Semicarbazon werden mit 500 ccm Wasser und 10 gr Phosphorsäure versetzt mit Wasserdampf zerlegt und abdestilliert. Das abgeschiedene Oel wird abgetrennt, die wässrige Lösung ausgeäthert, getrocknet und im Vakum destilliert. Fp. 89° bei 9 mm.

Die Darstellung des *Tetrahydrocarvons* wird genau gleich ausgeführt wie die des Dihydrocarvons, nur mit dem Unterschiede, daß die doppelte Wasserstoffmenge eingeleitet wird. Die Hydrierung erfordert bei gleichen Mengen ca. die dreifache Zeitdauer, also für 200 gr Carvon ca. 5 Std. Der Fp. beträgt 100—108° bei 10 mm nach der Reinigung über die Bisulfitverbindung oder über das Semicarbazon 95° bei 10 mm. Der Schmelzpunkt des Tetrahydrocarvon-Semicarbazons liegt bei 184 bis 186°.

2. KAPITEL.

Oxymethylendihydrocarvon.

Mit Natriumamid. Die ersten Versuche wurden nach der Arbeit von Rupe und Seibert[1]) ausgeführt. Doch trotzdem bedeutend mehr Benzol angewandt, also in größerer Verdünnung gearbeitet wurde, verharzte die Hauptmenge des angewandten Dihydrocarvons. Die folgenden Versuche wurden in ätherischer Lösung unter Eiskühlung ausgeführt; dabei zeigte sich aber, daß größere Mengen Dihydrocarvon unverändert blieben, trotzdem das Reaktionsgemisch 3—4 Tage stehen blieb. Die beste Ausbeute erhielt ich unter folgenden Versuchsbedingungen:

20 gr frisch dargestelltes Natriumamid werden in einer Kugelmühle mit gut dichtbarem Deckel sehr fein pulverisiert und hierauf in einem Dreihalskolben mit Rührvorrichtung und Rückflußkühler mit 150 ccm absolutem Aether übergossen. Man läßt in ziemlich raschem Tempo und unter kräftigem Turbilieren 50 gr Dihydrocarvon in 50 ccm absolutem Aether zutropfen bis durch die Reaktionswärme der Aether ins Sieden gerät. Dann lässt man in mäßigem Tempo weiter zutropfen, sodaß der Aether eben noch siedend bleibt. Die Masse wird gallertig von gebildetem Natriumdihydrocarvon und färbt sich gelblich bis braunrot. Ist alles Dihydrocarvon zugegeben, so läßt man unter Rühren ca. 1 Std. stehen und dann 50 gr Isoamylformiat in 50 ccm Aether zutropfen, sodaß der Aether im Sieden bleibt. Man läßt über Nacht stehen und versetzt vorsichtig mit Wasser. Die ätherische Lösung wird im Scheidetrichter abgetrennt und zur Gewinnung von Amylalkohol und unverändertem Dihydrocarvon aufbewahrt; die wässrige Lösung des Natriumsalzes der Oxymethylenverbindung wird ausgeäthert; dann scheidet man durch Säure die Oxymethylenverbindung aus, nimmt in Aether auf und destilliert im Vakum. Der Siedepunkt beträgt 115—120° bei 10 mm, der Körper ist also wenig rein; die Ausbeute beträgt ca. 30%.

[1]) Rupe und Seibert, Helv. 3, 54 (1920).

Mit Natriummetall. Wallach stellt die Oxymethylenverbindungen von Carvon, Dihydrocarvon und Tetrahydrocarvon mit Natriummetall und Isoamylformiat dar. Leider konnte ich keine nähern Angaben über die Versuchsbedingungen finden; auch über die Ausbeute wird nur mitgeteilt, sie sei mangelhaft.

Bei meinen Versuchen zeigte sich, daß auch hier, wie bei der Darstellung mit Natriumamid, die Ausbeute stark abhängt von der Reaktionstemperatur. Ganz ordentliche Ausbeute erhielt ich bei folgenden Versuchsbedingungen:

8 gr frisch geschnittenes Natriummetall werden in einem ½ lt. Kolben unter Toluol fein granuliert; das Toluol wird nach dem Erkalten abgegossen, mit wenig absolutem Aether ausgespühlt, mit 100 ccm Aether übergossen und der Kolben mit Rührvorrichtung und Rückflußkühler versehen. Man läßt unter kräftigem Rühren 50 gr Dihydrocarvon in 50 ccm zutropfen, sodaß der Aether ins Sieden gerät. Ist alles zugefügt, so läßt man ca. 1 Std. stehen und dekantiert in einen gleichen Kolben von etwas unverbrauchtem Natrium ab, indem man zuletzt mit etwas Aether nachspühlt. Man versieht von neuem mit Rückflußkühler und Rührer und läßt 50 gr Formiat zutropfen, sodaß der Aether im Sieden bleibt. Am folgenden Tag versetzt man vorsichtig mit Wasser und behandelt weiter wie bei der Reaktion mit Natriumamid angegeben. Die Ausbeute ist im günstigsten Fall 50%; doch wurde diese Menge nur bei einem einzigen Versuche erreicht; sie schwankt bei denselben Versuchsbedingungen gewöhnlich um 40%. Leider ist aber das Rohprodukt ziemlich unrein; sein Siedepunkt ist zwischen 110—120°. Nur durch 2—3malige sorgfältige Fraktionierung ist ein Produkt von einigermaßen konstantem Siedepunkt 115° zu erhalten, die Ausbeute an reiner Oxymethylenverbindung ist dann auf 25 bis 30% gesunken.

Ueber die Versuche mit *Alkoholat in alkoholischer Lösung* ist nicht viel weiteres zu sagen, als dass schon die Bildung des Natriumsalzes schlecht geht, Oxymethylenverbindung wird überhaupt kaum erhalten.

Mit trockenem Natriumäthylat. Auch nach dieser Methode ist die Ausbeute stark abhängig von den Versuchsbedingungen.

Vorerst ist es notwendig, die zur Bildung des Natriumsalzes günstigste Temperatur zu bestimmen. Auch hier wird die Reaktionstemperatur variert durch Anwendung indifferenter Lösungsmittel mit verschieden hohem Siedepunkt; es werden Versuche ausgeführt in Benzol, Aether und Aether in Eiskühlung. Beim Siedepunkt des Benzols wird zwar das gesamte in molekularer Menge angewandte Natriumalkoholat verbraucht, allein es verharzt ein nicht unbeträchtlicher Teil des Carvons, erkenntlich durch dunkelbraunrote Färbung und starkes gallertigwerden der Reaktionsmasse. In Aether bei Eiskühlung geht die Reaktion sehr unvollständig, ziemliche Mengen Aethylat bleiben trotz langem Einwirken unverbraucht; am Besten verläuft die Reaktion in siedendem Aether, trotzdem dabei das angewendete Aethylat nicht vollständig verbraucht wird. Von Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist ferner die Menge des angewandten Lösungsmittels. Die Versuche deuten darauf hin, daß die Ausbeute in konzentrierter Lösung besser wird; allein dabei zeigt sich eine Schwierigkeit. Wendet man nämlich sehr wenig Aether an, so tritt bei der Reaktion leicht Ueberhitzung ein, da der Aether aus der gallertartigen Masse nicht leicht verdampft; ferner verharzt das Carvon teilweise, wenn in zu großer Konzentration gearbeitet wird. Auch bei der zweiten Reaktion, bei der Einwirkung des Formiats auf die Natriumverbindung muß die Reaktionstemperatur innerhalb bestimmter Grenzen gehalten werden, am besten beim Siedepunkt des Aethers; bei tiefern Temperaturen ist die Einwirkung unvollständig, bei erhöhter Temperatur verharzt die Masse. Von Vorteil ist, Carvon und Formiat gleichzeitig zum Aethylat zufliesen zu lassen. Ein Ueberschuß an Aethylat ist schädlich, ein Ueberschuß an Formiat notwendig.

Die Ausarbeitung der nun folgenden Vorschrift bereitete, da, wie aus dem Vorhergesagten ersichtlich ist, der Verlauf der Reaktion von einer ganzen Anzahl von Faktoren abhängt, ziemlich Schwierigkeiten und es war die Ausführung von vielen Versuchen notwendig.

Für ein gutes Gelingen der Reaktion ist vor allem auf gut getrocknete Apparatur und Ausgangsmaterial zu achten, ferner daß das Alkoholat[1]) frei von ungebundenem Alkohol ist.

[1]) Das Alkoholat wurde wie folgt bereitet: In einem 3 l-Kolben, der

In einem Dreihalskolben werden 50 gr fein pulverisiertes Natriumäthylat mit 200 ccm absolutem Aether übergossen; der mittlere Hals wird mit Rührer versehen, der seitliche mit Rückflußkühler und Chlorkalziumrohr, der andere mit Tropftrichter. Nachdem durch kräftiges Turbilieren das Aethylat im Aether gut suspendiert ist, läßt man die Mischung von 100 gr Dihydrocarvon mit 100 gr Formiat vorerst in raschem Tempo zutropfen, bis durch die Reaktionswärme der Aether ins Sieden gerät. Dann reguliert man so, daß der Aether eben noch schwach im Sieden bleibt, daß sich im untern Teil des Kühlers stets ein wenig Aetherdampf kondensiert. Nach ca. 1 Std. ist alles zugefügt, man rührt noch einige Zeit weiter und läßt 2×24 Std. stehen, indem man von Zeit zu Zeit wieder aufrührt. Die Masse hat sich gelb bis schwach gelbbraun gefärbt und ist etwas gallertartig geworden. Man versetzt im Scheidetrichter mit ca. 500 ccm Wasser, trennt die wässrige Natriumsalzlösung der Oxymethylenverbindung, die schwach braunrot gefärbt ist, und bringt durch Zufügen von Wasser den Rest von Natriumsalz in Lösung, d. h. bis sich das Wasser nicht mehr stark färbt. Die ätherische Lösung wird zur Gewinnung von Aether, Amylalkohol und unverändertem Dihydrocarvon gesammelt; die Trennung geht sehr gut, wenn man vorher durch Zufügen von Trockenmittel entwässert. Die Natriumsalzlösung wird zwei Mal ausgeäthert und mit verdünnter Phosphorsäure angesäuert bis kongoblau. (Organische Säuren und Salzsäure sind nicht anzuwenden, da sie immer zum Teil in den Aether gehen und bei der Destillation stören. Schwefelsäure wirkt leicht verharzend). Die abgeschiedene Oelschicht wird im Scheidetrichter abgetrennt,

auf Vakum geprüft ist, werden 2 l Alkohol unter Rückfluß solange mit blanken Natriummetallschnitzeln versetzt, bis das Alkoholat auszukristallisieren beginnt und frisch zugesetztes Natrium nicht mehr recht reagieren will. (Dabei ist Vorsicht angezeigt, da sich gegen Ende der Reaktion die Masse stark erhitzt und das geschmolzene Natrium bei eventuellem Springen des Kolbens größeres Unheil anstiften könnte). Dann destilliert man aus dem Oelbad bei 200° den unverbrauchten zum Teil als Kristallalkohol gebundenen Alkohol ab; hierauf werden die letzten Reste durch Evakuieren entfernt. Man läßt erkalten, zerschlägt den Kolben, schneidet den Kuchen in Stücke und gibt in gut dichtbare Kugelmühle. Das Alkoholat kann, so bereitet, in gut paraffinierter Pulverflasche bis einen Monat aufbewahrt werden; es büßt aber, sobald es stark gelblich bis braun wird, stark an Wirksamkeit ein.

die Reste werden in Aether aufgenommen, beide mit geglühtem $MgSO_4$ getrocknet und im Vakum destilliert. Die Oxymethylenverbindung siedet konstant bei 115° bei 10 mm, nur gegen Ende der Destillation tritt leicht infolge des Harzrückstandes etwas Ueberhitzung ein. Die Ausbeute schwankt etwas. Sie beträgt ca. 63 % der Theorie an Oxymethylencarvon, 5 % Harzrückstände, 20 % unverändertes Dihydrocarvon, der Rest Verluste und der Rückstand bei der Aufarbeitung der nicht wasserlöslichen Bestandteile.

Analyse:

0,2175 gr Substanz gaben 0,5835 gr CO_2 und 0,1730 gr H_2O.

Berechnet: C = 73,29 %	*Gefunden:* C = 73,19 %
H = 8,95 %	H = 8,90 %

3. KAPITEL.

Reduktion des Oxymethylendihydrocarvons.

A. Reduktion des Oxymethylendihydrocarvons mit Nickel und Wasserstoff.

100 gr Oxymethylendihydrocarvon gelöst in 600 ccm 75 %igem Alkohol werden bei Gegenwart von Nickelkatalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist schon zu Beginn nicht sehr schnell und verlangsamt sich gegen das Ende sehr stark. Die Reduktionsprodukte werden mit Wasserdampf überdestilliert, zurück bleiben außer Katalisator Klumpen von grünem Harz.

Das abdestillierte Oel wird in Aether aufgenommen, getrocknet und im Vakum destilliert.

Um einen eventuell zersetzenden Einfluß des Katalysators auf das Reduktionsprodukt bei der hohen Temperatur der Wasserdampfdestillation zu vermeiden, kann die Trennung auch wie folgt vorgenommen werden. Das Hydrierungsgemisch wird mit ca. 1—1½ l Wasser versetzt und im Scheidetrichter oder besser im Extraktionsapparat mit Aether extrahiert. Man versetzt die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge; dabei scheidet sich unten die wässrige Lösung des Natriumsalzes des unveränderten Oxymethylendihydrocarvons aus, und zugleich scheidet sich das sonst bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Harz flockig aus. Die ätherische Lösung des Hydrierungsproduktes erhält man dann durch Abnutschen und Abtrennen im Scheidetrichter. Bei der weitern Aufarbeitung zeigt sich aber daß man dieselben Produkte erhält, wie bei der Wasserdampfdestillation.

a) Fraktionierung des Hydrierungsproduktes.

Die ätherische Lösung des Hydrierungsproduktes wird mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, der Aether abdestilliert und der Rückstand aus einem Claisenkolben, dessen seitlicher

Ansatz mit Raschigringen gefüllt ist, möglichst sorgfältig fraktioniert. Dabei ergeben sich folgende Verhältnisse:

A. Erste Fraktionierung.

No.	Bad-Temp.	Siedepunkt	Ausbeute gr
I	120	99/100	1,2
II	122/129	100/104	14,1
III	129/135	104/110	17,2
IV	135/145	110/123	17,5
V	145/190	123/138	6,5

B. Zweite Fraktionierung.
II., III. und IV. Fraktion von A.

No.	Bad-Temp.	Siedepunkt	Ausbeute gr
I	117/118	97/99	2,0
II	118/123	100/104	14,0
III	123/124	104/109	5,1
IV	124/135	109/117	6,6
V	135/165	117/127	6,3

Wie man aus diesen Tabellen ersieht, siedet der Hauptanteil zwischen 100—104°. Durch wiederholte Fraktionierung wäre wohl eine weitergehende Trennung möglich. Allein analysenreine Körper sind kaum erhältlich. Es wurde deshalb versucht, eine Trennung auf chemischem Wege herbeizuführen.

b) Aufarbeitung des Harzrückstandes.

Wie ich oben andeutete, bleiben bei der Wasserdampfdestillation als nicht flüchtiger Anteil außer dem Katalysator Klumpen von grünem Harz zurück. Zur Trennung wird das Wasser abgenutscht, Katalysator und Harz im Vakumexikator einige Tage getrocknet. Man übergießt mit Aether, läßt unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen, filtriert vom Katalysator ab und wäscht einige Male mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers wird das Harz, Ausbeute ca. 50 gr. = 50 %

der zur Hydrierung verwendeten Oxymethylenverbindung, schließlich hart und spröde. Es wird fein pulverisiert und auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure 1 : 1 digeriert, oder wird der bei der Aetherextraktion durch Alkali ausgefällte flockige Niederschlag mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so scheidet sich ein gelbes Oel aus, unten bildet sich eine grüne, wässrige Lösung von Nickelchlorid. Das Oel hat bei der Vakumdestillation den Siedepunkt 115° bei 11 mm; es gibt die Eisenchloridreaktion und ist in Alkali vollständig löslich, besteht also aus Oxymethylendihydrocarvon. Das grüne Harz ist also ein Nickelsalz der Oxymethylenverbindung, und seine Bildung ist leicht zu erklären, wenn man die stark sauren Eigenschaften der Oxymethylenverbindungen in Betracht zieht.

Zur Aufklärung der quantitativen Verhältnisse werden 19 gr fein pulverisiertes und gut getrocknetes Nickelsalz auf dem Wasserbad zersetzt, das abgeschiedene Oel sorgfältig ausgeäthert und zur Trennung von organischen Verunreinigungen in Natronlauge 1 : 1 aufgelöst. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes wird mit Aether durchschüttelt, dann die Oxymethylenverbindung durch Säure ausgefällt, in Aether aufgenommen und im Vakum destilliert. *Ausbeute 16 gr.* Die Nickellösung wird, um den Aether zu vertreiben, zum Sieden erhitzt, von Verunreinigungen abfiltriert, mit Kalilauge neutralisiert und im Maßkolben auf 500 ccm aufgefüllt. Davon wird in 10 ccm (entsprechend 0,07 gr Nickel) das Nickel nach Tschugaeff-Brunck mit Dimethylglyoxim bestimmt.

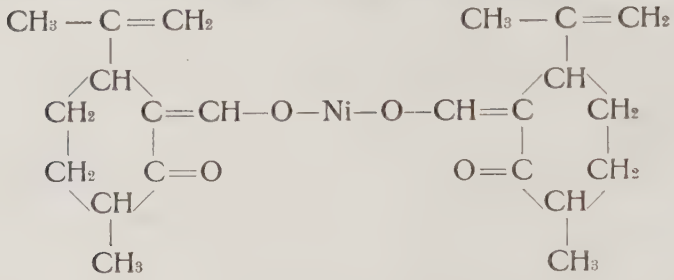
10 ccm = $^1/_{50}$ der Gesamtmenge gaben 0,2627 Nickeldimethylyoxim.

Gesamtmenge des in der Verbindung enthaltenen Nickels:

Gefunden: = 2,65 gr

Berechnet: für 16 gr Oxymethylendihydrocarvon für die Bruttoformel $(C_{11}\,H_{20}\,O_2)_2\,Ni$ = 2,251 gr

Der Verbindung kommt also folgende Formel zu:



c) Aufarbeitung des Hydrierungsgemisches auf chemischem Wege.

Semicarbazonbildung. Von den Fraktionen B II, III und IV werden je ein Gramm mit Semicarbazidchlorhydrat nach der bei der Darstellung des Dihydrocarvonsemicarbazons angegebenen Methode angesetzt.

Die Ausbeute beträgt:

Fraktion	Sdp.	Ausbeute %	Smp. roh
B II	100/104	77	141—142
III	104/109	30	140—142
IV	109/117	Spuren	—

Wie man sieht ist nun bei der Fraktion von 100 – 110° die Ketogruppe noch teilweise erhalten. Von Fraktion II B werden 10 gr in das Semicarbazon übergeführt und durch sorgfältiges Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt bleibt konstant bei 182 184°. Mit Phosphorsäure und durch Wasserdampfdestillation zersetzt, destilliert der Körper bei 93° 10 mm und ergibt folgende Analysenresultate:

0,1350 gr Substanz gaben 0,3848 gr CO_2 und 0,1404 gr H_2O.

Berechnet auf Tetrahydrocarvon $C_{10}H_{18}O$:	*Gefunden:*
C = 77,85 %	C = 77,76 %
H = 11,76 %	H = 11,64 %

Das vom Körper von neuem dargestellte Semicarbazon zeigt den Schmelzpunkt 184—185°, der Mischschmelzpunkt mit reinem Tetrahydrosemicarbazon zeigt keine Depression.

Durch Ausschütteln mit verdünnter Lauge kann oft noch etwas unveränderte Oxymethylenverbindung entfernt werden.

Nun versuchte ich, eventuell entstandenes Carbinol in Form eines Esters zu isolieren, mit Benzoylchlorid, mit Phtalsäurehydrid und mit Chlorkohlensäureester war es nicht möglich Verbindungen zu erhalten, besser eignete sich Paranitrobenzoylchlorid.

Paranitrobenzoylester. 10 gr Reduktionsprodukt Kp. 100 bis 120° werden in 10 gr Pyridin gelöst, 5 gr pulverisiertes Paranitrobenzoylchlorid in 3 Portionen zugesetzt. Es wird einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und mit Wasser und Aether versetzt. Schüttelt man zur Entfernung von Pyridin und Paranitrobenzoesäure mit Salzsäure und Soda durch, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers nur eine ölige Schmiere zurück, die nicht fest wird. Am einfachsten geht die Trennung, indem man das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und Wasserdampf einleitet. Dadurch werden Pyridin und nicht veresterte Bestandteile größtenteils entfernt; zurück bleiben Paranitrobenzoesäure und harzige Klümpchen des Esters. Man löst in Aether, schüttelt mit wenig verdünnter Salzsäure durch, wäscht mit verdünnter Sodalösung aus, bis die untenstehende Schicht nach längerm Schütteln alkalisch bleibt, dann mit Wasser aus, trocknet und läßt den Aether verdunsten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man den Ester in schönen gelben Prismen, mit dem Schmelzpunkt 128°; Ausbeute ca. 0,5 gr.

N. Bestimmung.

0,2342 gr Substanz gaben 12.55 ccm N bei 21° und 737 mm.

Berechnet auf:	*Gefunden:*
$C_{11}\ H_{20}\ O_2\ (CO\,C_6\ H_4\ NO_2)_2$	
N = 5,81 %	N = 5,86 %.

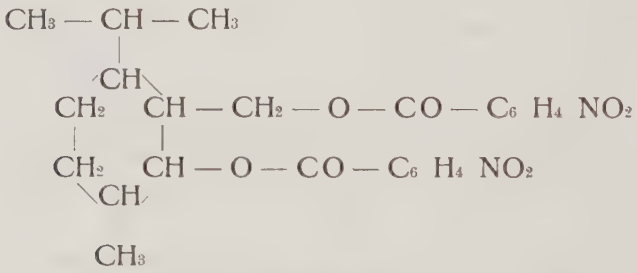
Verseifung. 1,238 gr Substanz wurden mit wenig verdünntem alkoholischem Kali auf dem Wasserbade verseift, mit Wasser verdünnt und mit Aether überschichtet. Dann wurde

noch zwei Mal mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, abgetrennt und von flockigen Verunreinigungen abfiltriert. Die p. Nitrobenzoesäure wurde mit Salzsäure ausgefällt, abgenutscht, getrocknet und gewogen.

Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Aether abdestilliert, allein es blieb nur ein schmieriger Rückstand, der sich nicht destillieren ließ, der Carvonrest war durch die Einwirkung des Kalis verharzt.

Berechnet:	*Gefunden:*
0,8614 gr Paranitrobenzoesäure.	0,686 gr Paranitrobenzoesäure.

Es sind also zwei Paranitrobenzoesäurereste eingetreten, bei dem zu ca. 5 % gebildeten Carbinol war auch die Ketogruppe zum Carbinol reduziert worden.



B. Reduktion des Oxymethylendihydrocarvons mit Aluminiumamalgam.

Nachdem es sich herausgestellt hatte, daß bei der Reduktion des Oxymethylendihydrocarvons die Oxymethylengruppe abgesprengt wird, wurden Versuche angestellt, die Reduktion mit Aluminiumamalgam durchzuführen.

Zu frisch dargestelltem Amalgan aus 5 gr Aluminium in 150 ccm Aether wurden 20 gr Oxymethylendihydrocarvon gegeben und dann von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser, sodaß stets eine ganz geringe Wasserstoffentwicklung wahrnehmbar ist. Nach 24stündigem Stehen wurde abfiltriert, mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert; es

blieb ein gelbes, sprödes Harz zurück, das durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wurde. Man erhält so ein hellgelbes Pulver vom Smp. 82—85°. Beim Glühen auf dem Platinblech hinterbleiben Spuren eines weißen Rückstandes. Offenbar lag hier ein Aluminiumsalz vor, die stark sauren Eigenschaften des Oxymethylendihydrocarvons hatten sich schon bei der Reduktion mit pyrophorem Nickel gezeigt.

Analyse:

0,3625 gr Substanz gaben 0,9307 gr CO_2, 0.2173 gr H_2O und 0,0339 gr Rückstand (Al_2O_3).

Berechnet auf: $(C_{11}H_{15}O_2)_3Al$	*Gefunden:*
C = 70,17 %	C = 70,04 %
H = 6,53 %	H = 6,72 %
Al = 4,80 %	Al = 4,96 %

C. Reduktion des Benzoylesters des Oxymethylendihydrocarvons.

Da es sich herausgestellt hatte, daß bei der Reduktion des Oxymethylendihydrocarvons starke Nickelsalzbildung auftritt und zum großen Teil die Oxymethylengruppe abgesprengt wird, versuchte ich diese durch Benzoylieren zu schützen. Der Benzoylester ist leicht erhältlich, seine Darstellung wird im folgenden Kapitel behandelt.

20 gr Benzoylester des Oxymethylendihydrocarvons werden in 200 ccm 75 %igem Alkohol gelöst, 20 gr Katalysator zugegeben und unter Schütteln wird Wasserstoff eingeleitet. Die Wasserstoffaufnahme ist schon zu Beginn träge und nimmt im Verlauf der Hydrierung stark ab. Nach ca. 6 Std. sind die theoretisch erforderlichen 3,1 l Wasserstoff aufgenommen, dabei ist die Aufnahme am Schluß noch ca. 15 ccm in 5 Min. Der Katalysator wird abgenutscht und der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert, dann wird mit Aether versetzt und mit Sodalösung durchgeschüttelt. Aus der wässrig alkalischen Lösung

wird die Benzoesäure mit Salzsäure ausgefällt, abgesogen und getrocknet.

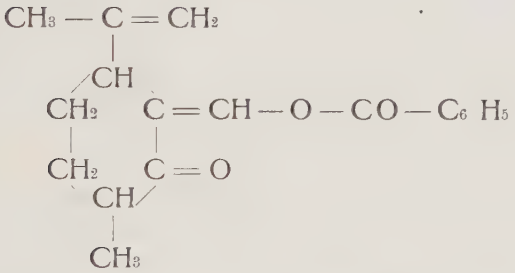
Berechnet:	*Gefunden:*
8,6 gr	7,1 gr

Von der ätherischen Lösung der Reduktionsprodukte wird der Aether abdestilliert und diese mit Wasserdampf behandelt. Sie sind flüchtig, im Kolben bleibt wenig grünbraunes Harz zurück, verunreinigtes Nickelsalz der Oxymethylenverbindung. Das Destillat wird in Aether aufgenommen, getrocknet und im Vakum destilliert. Hauptfraktion 105 – 110° bei 10 mm. Hierauf wird in üblicher Weise das Semicarbazon angesetzt, es fällt zuerst etwas schmierig aus, nach sechsmaligem Umkristallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 182 – 184°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des Tetrahydrocarvons zeigt keine Depression.

4. KAPITEL.

Derivate des Oxymethylendihydrocarvons.

a) Benzoylester.



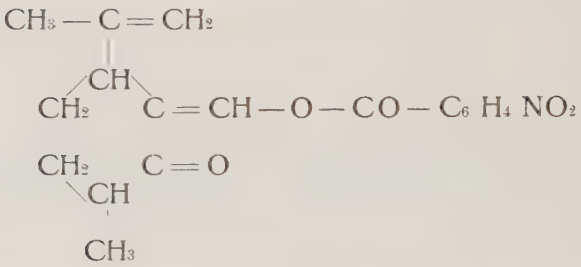
20 gr Oxymethylendihydrocarvon werden in 20 gr Pyridin gelöst und unter Wasserkühlung 20 gr Benzoylchlorid in Portionen zugesetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch einige Zeit stehen, versetzt mit Wasser und etwas Aether, schüttelt mit verdünnter Salzsäure durch, dann mit verdünnter Sodalösung, bis ein neuer Zusatz nach dem Schütteln alkalisch bleibt. Man wäscht mit Wasser aus, und läßt die ätherische Lösung mit gegl. Magnesiumsulfat einige Zeit stehen. Dann wird der Aether abdestilliert und im Vakum fraktioniert. Sdp. 220°. Ausbeute nach zweimaligem Fraktionieren 13 gr.

Analyse:

0,1978 gr Substanz gaben 0,5494 gr. CO_2 und 0,1250 gr H_2O.

Berechnet:	*Gefunden:*
C = 76,02 %	C = 75,77 %
H = 7,09 %	H = 7,07 %

b) Paranitrobenzoylester.



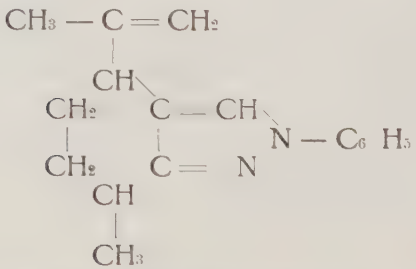
1,8 gr Oxymethylendihydrocarvon werden in 2 gr Pyridin gelöst, mit 2 gr pulverisiertem Paranitrobenzoylchlorid versetzt und einige Zeit erwärmt. Man versetzt mit Wasser und Aether, schüttelt mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung durch, trocknet und lässt den Aether verdunsten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man den Körper in schönen hellgelben Prismen mit dem Schmelzpunkt 109—110°.

N-Bestimmung:

2,910 mg Substanz gaben 0,121 ccm N bei 719 mm und 20°.

Berechnet:	*Gefunden:*
N = 4,26 %	N = 4,47 %

c) Pyrazol.



Man läßt 9 gr Oxymethylendihydrocarvon mit 5 gr Phenylhydrazin einige Zeit stehen und erwärmt noch einige Zeit auf dem Wasserbad. Es entsteht ein dickflüssiges Oel, getrübt von ausgeschiedenem Wasser. Dann wird im Vakum destilliert, wobei sich wieder Wasser abspaltet unter Ringschluß zum Py-

razol. Bei nochmaliger Destillation ist der Körper rein. Er siedet bei 192—193° bei 9 mm und ist ein dickes hellgelbes Oel, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse:

0,3268 gr Substanz gaben 0,9668 gr CO_2 und 0,2286 gr H_2O

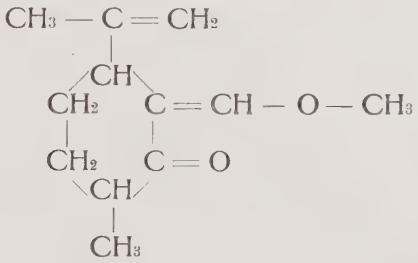
Berechnet:	*Gefunden:*
C = 80,90 %	C = 80,71 %
H = 7,99 %	H = 7,83 %

N-Bestimmung:

0,3872 gr Substanz gaben 38,68 ccm N bei 742 mm und 20°.

Berechnet:	*Gefunden:*
N = 11,11 %	N = 11,09 %

d) Methyläther.



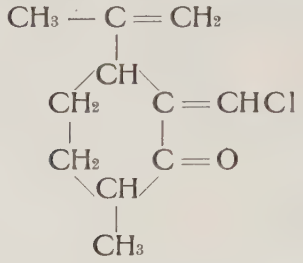
Zu 9 gr Oxymethylendihydrocarvon gibt man in kleinen Portionen und unter tüchtigem Schütteln 9 gr Dimethylsulfat. Es tritt starke Erwärmung ein, nach zweistündigem Stehen schüttelt man einige Male mit Wasser durch, nimmt in Aether auf, trocknet und destilliert. Sdp. 266—267°. Der Methyläther ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Analyse:

0,2865 gr Substanz gaben 0,7766 gr CO_2 und 0,2347 gr H_2O.

Berechnet:	*Gefunden:*
C = 74,18 %	C = 73,95 %
H = 9,34 %	H = 9,17 %

e) Dihydrocarvonmethylenchlorid.



Zu 118 gr Thionylchlorid läßt man in mäßigem Tempo unter stetem Schütteln 90 gr Oxymethylendihydrocarvon zutropfen. Nachdem alles zugegeben ist, läßt man ca. $^1/_4$ Std. stehen, versetzt im Scheidetrichter mit Wasser und Aether und schüttelt zwei Mal gründlich mit Wasser durch, dann einige Male mit kalt gesättigter Bicarbonatlösung bis auch nach längerm Schütteln die untenstehende Lösung mit Kongopapier reagiert und sich kein Geruch nach schwefeliger Säure mehr bemerkbar macht. Sorgfältiges Neutralisieren ist unbedingt erforderlich, da sonst bei der Destillation alles verharzt. Dann wird mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, der Aether auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand im Vakum fraktioniert. Ist die Chlorierung gut verlaufen, so steigt der Siedepunkt nach wenigen Tropfen Vorlauf auf 120° bei 10 mm und bleibt konstant bis ca. 75 gr überdestilliert sind. Sobald der Siedepunkt zu steigen beginnt, wird die Destillation unterbrochen, erhitzt man nämlich weiter, so verharzt der Rückstand vollständig unter Aufschäumen und spontaner Salzsäure-Abspaltung. Er besteht offenbar aus HCl Additionsprodukten.

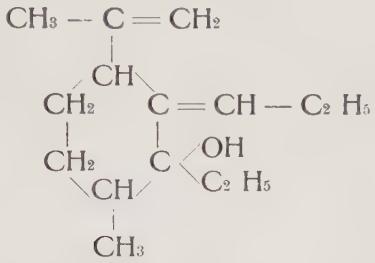
Cl-Bestimmung:

0,2863 gr Substanz gaben 0,1915 gr Ag Cl.

Berechnet:	*Gefunden:*
Cl = 17,86 %	Cl = 16,55 %

Dem Chlorgehalt 16,55 % Cl entsprechen 92,7 % reines Chlorid.

f) Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Dihydrocarvonmethylenchlorid.



Zu 19,9 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Methylenchlorid in 50 ccm Aether läßt man unter Rühren und Kühlung in Eiswasser die Grignard'sche Lösung von 27,2 Bromäthyl, 6,1 gr Magnesium und 150 ccm Aether ($^2/_{10}$ Mol. + 25 %) zutropfen. Die Reaktion ist sehr heftig. Man zersetzt mit Eis-Salmiak, schüttelt mit etwas Natronlauge durch, trocknet, destilliert den Aether ab und fraktioniert im Vakum. Sdp. 131—141°, Ausbeute 16 gr. Zur Reinigung wird noch zwei Mal im Vakum destilliert, der Siedepunkt nähert sich 135°; dann wird noch ca. 6 Mal über ein Körnchen Natriummetall destilliert bis die Chlorprobe negativ ausfällt.

Analyse:

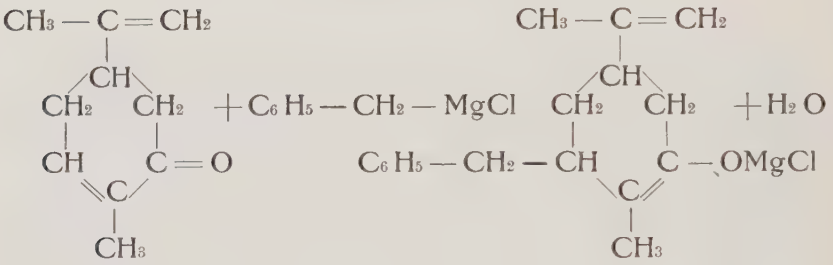
0,1953 gr Substanz gaben 0,5789 gr CO_2 und 0,2109 gr H_2O.

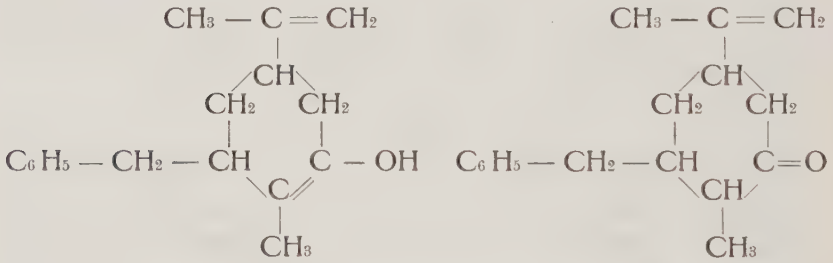
Berechnet:	*Gefunden:*
C = 81,01 %	C = 80,87 %
H = 11,80 %	H = 12,07 %

5. KAPITEL.

Derivate des Benzyldihydrocarvons.

1. Benzyldihydrocarvon.

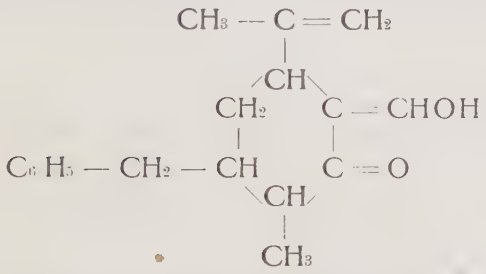




Man läßt zu 24 gr Magnesiumspähnen in 500 ccm absolutem Aether 126,4 gr frisch destilliertes und mit Chlorkalzium getrocknetes Benzylchlorid unter Turbinieren zutropfen, bis die Reaktion in Gang ist; dann wird mit Eiswasser gekühlt. Nachdem alles zugegeben ist, läßt man ohne Kühlung noch ca. 2 Std. stehen, tropft hierauf unter Rühren und erneuter Eiskühlung 120 gr Carvon zu, erwärmt noch 1 Std. auf dem Wasserbad zersetzt mit Eis-Salmiaklösung, trocknet die ätherische Lösung mit Magnesiumsulfat und destilliert den Aether ab. Hierauf wird noch 1 Std. auf dem Wasserbade evakuiert. Es hinterbleibt ein dickflüssiges Oel, aus dem man das kristallisierende Keton in Kältemischung ausfriert und im Eistrichter absaugt. Es wird

auf Ton gestrichen und im Vakum destilliert. Siedepunkt 184° bei 10 mm. Schmelzpunkt bei zweimaligem Umkristallisieren aus verd. Alkohol 73°.

2. Oxymethylenbenzyldihydrocarvon.



Zu 17 gr in der Kugelmühle unter Benzol zu feinem Schlamm pulverisiertem Natriumamid in 300 ccm Benzol gibt man in zwei Portionen 96,8 gr Benzyldihydrocarvon. Es tritt eine energische Reaktion ein unter Entweichen von Ammoniak. Man erwärmt noch ca. 1 Std. auf dem Wasserbad bis nur noch geringe Reste von Natriumamid sich absetzen und gibt langsam und unter Turbinieren 70 gr. Isoamylformiat zu. Hierauf erwärmt man wieder ca. 1 Std. auf dem Wasserbad und schüttelt dann einige Mal mit Wasser durch, bis keine nennenswerten Mengen Natriumsalz der Oxymethylenverbindung mehr in Lösung gehen. Die wässrige Lösung wird mit etwas Aether durchgeschüttelt und mit Phosphorsäure angesäuert bis Kongo-Papier gebläut wird. Das Oxymethylenbenzyldihydrocarvon wird in Aether aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet, der Aether wird abdestilliert und der Körper im Vakum destilliert. Er siedet bei 200° bei 9 mm.

Analyse:

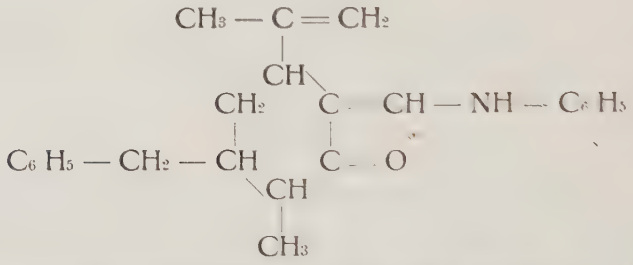
0,2783 gr Substanz gaben 0,8142 gr CO_2 und 0,2034 H_2O.

Berechnet:	*Gefunden:*
C = 79,95 %	C = 79,81 %
H = 8,12 %	H = 8,18 %

3. Kupfersalz.

Im Reagenzglas werden einige Tropfen Oxymethylenbenzyldihydrocarvon in Alkohol gelöst, mit alkoholisch wässriger Kupferacetatlösung versetzt und tüchtig geschüttelt. Man gibt Wasser zu, dekantiert, schüttelt noch einige Male mit Wasser durch und reibt an, bis die grüne Schmiere erstarrt. Das Kupfersalz kristallisiert aus Pyridin in prächtigen grünen Prismen.

4. Anilid.



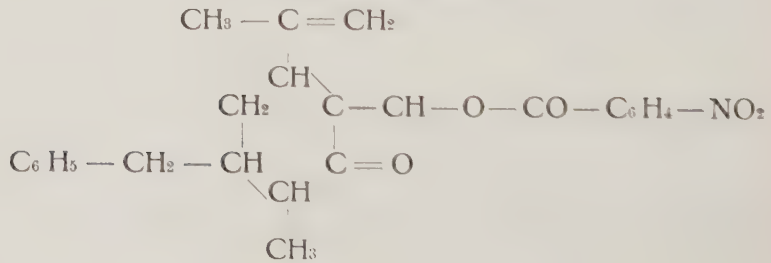
2,3 gr Oxymethylenbenzyldihydrocarvon werden mit 1,7 gr Anilin unter Schütteln auf dem Wasserbad erwärmt, dann einige Male mit Wasser durchgeschüttelt und angerieben bis die Schmiere fest wird. Das Anilid kristallisiert aus Alkohol in schönen hellgelben Blättchen mit dem Schmelzpunkt 141°.

N-Bestimmung:

0,3356 gr Substanz gaben 12,10 ccm N bei 744 mm und 16,2°.

Berechnet:	*Gefunden:*
N = 4,06 %	N = 4,08 %

5. p. Nitrobenzoylester.



Zu 2,7 gr Oxymethylenbenzyldihydrocarvon in 5 ccm Pyridin gibt man 1,8 gr p. Nitrobenzoylchlorid und erwärmt auf dem Wasserbad. Man gießt in Wasser, gibt etwas Aether zu schüttelt mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Lauge durch, trocknet und destilliert den Aether ab. Der Rückstand erstarrt und wird aus Alkohol umkristallisiert. Der Körper bildet schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 42°.

N-Bestimmung:

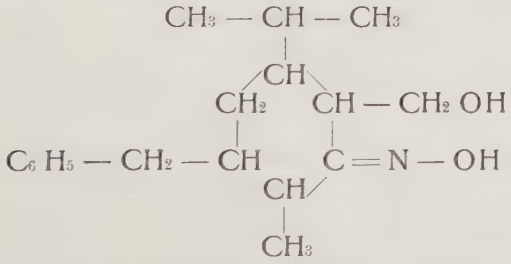
0,3625 gr Substanz gaben 10,82 ccm N bei 740 mm und 18°.

Berechnet:	*Gefunden:*
N = 3,34 %	N = 3,34 %

6. Hydrierung des Oxymethylenbenzyldihydrocarvons.

In 30 gr Oxymethylenbenzyldihydrocarvon gelöst in 500 ccm 80 %igem Alkohol gibt man 50 gr Nickelkatalysator und leitet unter Schütteln Wasserstoff ein. Die Aufnahme ist zu Beginn nicht anormal klein, wird gegen Schluß aber außerordentlich gering. Es brauchte über 9 Std., bis die theoretisch erforderlichen 5 l Wasserstoff aufgenommen waren. Dann wird vom Katalysator abgenutscht, der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert, das Reduktionsprodukt in Aether aufgenommen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakum destilliert. Von der Hauptfraktion 187—194°, die immer noch höhersiedende Reduktionsprodukte enthält, wird das Oxim angesetzt.

7. Oxim Benzyltetrahydrocarvoncarbinols.



Zu einer Lösung von 27,2 gr Reduktionsprodukt in 200 ccm Alkohol fügt man eine Lösung von 7 gr Hydroxylaminchlor-

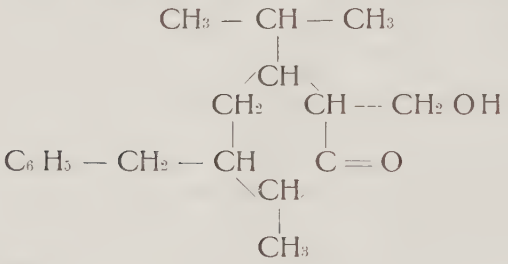
hydrat in möglichst wenig Wasser, macht mit Natronlauge schwach alkalisch und gibt, wenn nötig, noch Alkohol zu, sodass eine klare Lösung entsteht. Man lässt über Nacht stehen und saugt ab. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man weiße Nadeln, die bei 122—123° schmelzen.

N-Bestimmung:

0,3128 gr Substanz gaben 13,51 ccm N bei 16° und 740 mm.

Berechnet:	*Gefunden:*
N = 4,84 %	N = 4,87 %

8. Benzyltetrahydrocarvoncarbinol.



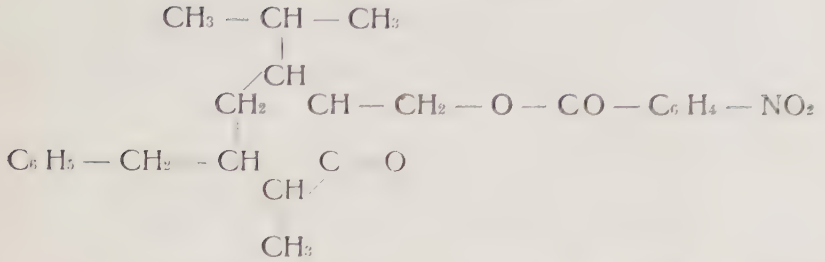
Das Oxim wird in wenig heißem Alkohol gelöst, in siedende, verdünnte Salzsäure gegossen und durchgeschüttelt. Man läßt erkalten, reibt das obenaufschwimmende Oel an, bis es erstarrt und saugt ab. Das Carbinol kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, wachsartigen Nadeln, die bei 65° schmelzen.

Analyse:

0,1582 gr Substanz gaben 0,4561 gr CO_2 und 0,1355 gr H_2O.

Berechnet:	*Gefunden:*
C = 78,78 %	C = 78,65 %
H = 9,55 %	H = 9,58 %

9. p. Nitrobenzoylester.



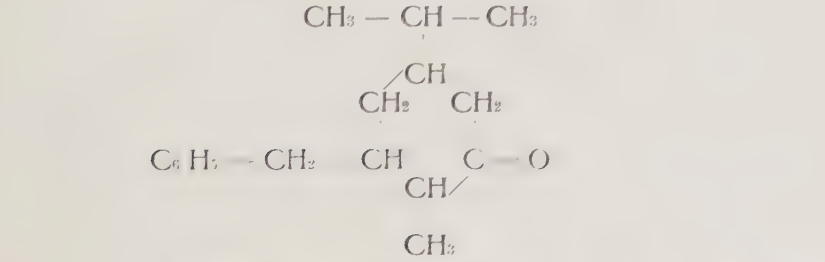
Zu 2,7 gr Carbinol in 5 ccm Pyridin gibt man 2 gr p. Nitrobenzoylchlorid und erwärmt auf dem Wasserbad. Man gießt in Wasser, gibt etwas Aether zu, schüttelt mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Lauge durch, trocknet und destilliert den Aether ab. Der Rückstand erstarrt und wird aus Alkohol umkristallisiert. Der Körper bildet schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 121°.

N-Bestimmung:

0,3187 gr Substanz gaben 9,75 ccm N bei 738 mm und 18°.

Berechnet:	*Gefunden:*
N = 3,31 %	N = 3,41 %

10. Benzyltetrahydrocarvon.



Zu 48,5 gr Benzylhydrocarvon gelöst in 700 ccm 85%igem Alkohol gibt man 50 gr Katalysator und leitet unter Schütteln Wasserstoff ein. In einer Stunde ist die theoretisch erforderliche Wasserstoffmenge von 4,48 l aufgenommen. Die Hydrierung geht also außerordentlich gut. Man saugt vom Katalysator ab, destilliert den Alkohol auf dem Wasserbad ab, nimmt in Aether

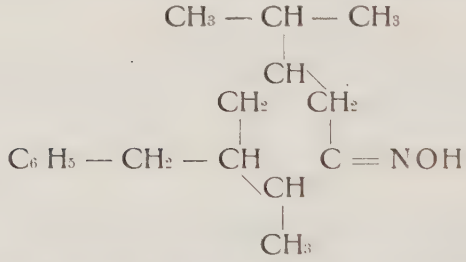
auf und trocknet mit Magnesiumsulfat. Der Aether wird abdestilliert und das Reduktionsprodukt im Vakum destilliert. Siedepunkt 175–178°. Man friert aus und streicht rasch auf Ton. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper in schönen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 61°.

Analyse:

0,2518 gr Substanz gaben 0,7707 gr CO_2 und 0,2225 gr H_2O.

Berechnet:	*Gefunden:*
C = 83,54 %	C = 83,50 %
H = 9,90 %	H = 9,88 %

11. Oxim des Benzyltetrahydrocarvons.



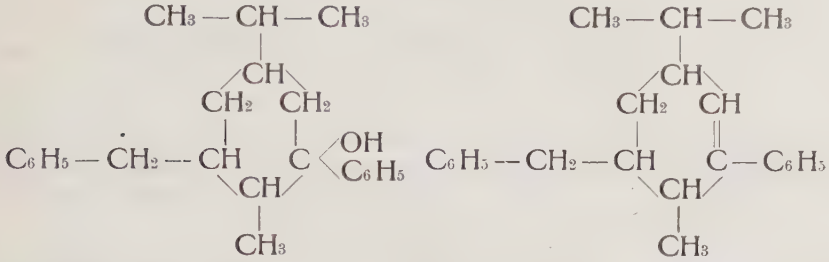
Zu einer Lösung von 2,7 gr Hydrierungsprodukt in Alkohol fügt man eine Lösung von 0,7 gr Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser, macht mit Natronlauge schwach alkalisch und gibt, wenn nötig, noch Alkohol zu, sodaß eine klare Lösung entsteht. Man läßt über Nacht stehen und saugt ab. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man weiße Nadeln, die bei 131° schmelzen.

Analyse:

0,3734 gr Substanz gaben 1,0765 gr CO_2 und 0,3245 gr H_2O.

Berechnet:	*Gefunden:*
C = 78,71 %	C = 78,68 %
H = 9,72 %	H = 9,71 %

12. Anlagerung von Phenylmagnesiumbromid.



Auf Phenylmagnesiumbromid aus 23,8 gr Brombenzol und 3,6 gr Magnesium in 120 ccm absolutem Aether läßt man 30 gr Benzyltetrahydrocarvon gelöst in 100 ccm Aether einwirken. Das Rohprodukt wurde im Vakum destilliert und enthielt bei der Analyse 86,75 % C anstatt berechnet 85,64 % C; es war bereits Wasser abgespalten worden. Die Destillation wurde vier Mal wiederholt. Es kristallisierte aus dem Destillat ein fester Körper aus. Dieser kristallisiert aus verdünntem Alkohol in äußerst feinen weißen Nädelchen mit dem Schmelzpunkt 76°.

Analyse:

3,636 mg Substanz gaben 12,010 mg CO_2 und 2,97 mg H^2O.

Berechnet: auf $C_{23}H_{28}$	*Gefunden:*
C = 90,73 %	C = 90,11 %
H = 9,27 %	H = 9,14 %

Zusammenstellung der Resultate.

1. Darstellung von Dihydrocarvon mit Nickel und Wasserstoff. Rohmaterial muß über Bisulfitverbindung gereinigt werden.
2. Darstellung von Tetrahydrocarvon mit Nickel und Wasserstoff. Nach Fraktionierung im Vakum rein.
3. Darstellung von Oxymethylendihydrocarvon mit Natriumalkoholat und Amylformiat. Ergibt bessere Ausbeuten und reineres Material als die bisherigen Methoden.
4. Nickelsalz des Oxymethylendihydrocarvons.
5. Aluminiumsalz des Oxymethylendihydrocarvons.
6. p. Nitrobenzoylester des Oxymethylendihydrocarvons.
7. Benzoylester des Oxymethylendihydrocarvons.
8. Methyläther des Oxymethylendihydrocarvons.
9. Pyrazol. Das Phenylhydrazon des Oxymethylendihydrocarvons spaltet bei der Destillation Wasser ab und geht über in das Pyrazol.
10. Oxymethylendihydrocarvon gibt mit Thionylchlorid Dihydrocarvonmethylenchlorid, das Oxymethylenverbindung enthält. Reagiert nicht mit Magnesium.
11. Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Dihydrocarvonmethylenchlorid. Es reagieren 2 Mol. Halogen und Ketogruppe. Wendet man nur 1 Mol. an, so entstehen Gemische.
12. Oxymethylendihydrocarvon spaltet mit Nickel und Wasserstoff größtenteils die Oxymethylengruppe ab und wird weiter hydriert zum Tetrahydrocarvon.
13. Ein sehr geringer Anteil wird zum Carbinol hydriert; dabei wird auch die Ketogruppe zum Carbinol reduziert. Es entsteht ein Glycol.
14. p. Nitrobenzoylester des Glycols.
15. Verbesserung der Darstellung von Benzyldihydrocarvon; Arbeiten in der Kälte.
16. Darstellung von Oxymethylenbenzyldihydrocarvon.
17. Kupfersalz von Oxymethylenbenzyldihydrocarvon.
18. Anilid von Oxymethylenbenzyldihydrocarvon.

19. p. Nitrobenzoylester von Oxymethylenbenzyldihydrocarvon.
20. Hydrierung des Oxymethylenbenzyldihydrocarvons zum Tetrahydrocarbinol. Begleitet von verschiedenen Nebenreaktionen.
21. Oxim des Carbinols.
22. p. Nitrobenzoylester des Carbinols.
23. Hydrierung des Benzyldihydrocarvons zum Benzyltetrahydrocarvon. Geht gut.
24. Oxim des Benzyltetrahydrocarvons.
25. Anlagerung von Phenylmagnesiumbromid an Benzyltetrahydrocarvon, spaltet Wasser ab und geht in ungesättigten Körper über.

Curriculum vitae.

Am 6. September 1897 wurde ich, Karl Munzinger, geboren als Sohn des Conrad Munzinger, Kaufmann von Olten und seiner Gattin, Emma geb. Schenker. Ich besuchte die Primarschulen meiner Vaterstadt, anschließend die untere Realschule in Luzern und dann die techn. Abteilung der Kantonsschule in Aarau, wo ich im Herbst 1916 die Maturität bestand.

Nachher studierte ich drei Semester Chemie an der Eidg. techn. Hochschule in Zürich; meine Studien, die durch Militärdienst unterbrochen wurden, setzte ich an der Universität Basel fort. Im Oktober 1918 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie. Während des Sommersemesters 1919 durfte ich in der Vorlesung über Benzolchemie assistieren. Im November 1919 bestand ich das Vorexamen in organischer Chemie, worauf ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit begann, die ich Ende Wintersemester 1921/22 abschließen konnte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten in Zürich:

E. Boßhard, E. Ermatinger, H. E. Fierz, Grubenmann, P. Jaccard, W. Kummer, E. Laur, F. Medicus, Oberst Meyer, F. Rudio, Schweitzer, H. Staudinger, F. P. Treadwell †, H. Weiß,

in Basel:

A. L. Bernoulli, F. Fichter, H. Preiswerk, H. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, H. Zinkendraht.

Es sei mir noch gestattet, meinen hochverehrten Lehrern für ihre Bemühungen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.